

- [4] Ельчанинов А.С., Загулов Ф.Я., Корovin С.Д., Месяц Г.А., Ростов В.В. В кн.: Релятивистская высокочастотная электроника. Проблемы повышения мощности и частоты излучения. Горький: ИПФ АН СССР, 1981, с. 5-21.

Поступило в Редакцию  
22 сентября 1987 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 1

12 января 1988 г.

## ГИГАНТСКОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ И ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ

О.А. Акципетров, Е.Д. Мишина

В работе впервые методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) исследована лазерно-индуцированная десорбция органических молекул непосредственно на границе металл/жидкость.

Сечение комбинационного рассеяния молекул, адсорбированных на шероховатой поверхности серебра, возрастает на 5-6 порядков [1]. Это позволяет исследовать адсорбционные процессы для субмолекулярных: слоев адсорбата. Важным преимуществом спектроскопии ГКР по сравнению, например, с методами электронной спектроскопии является возможность изучения адсорбционных процессов непосредственно на границе раздела металл/жидкость. Нужно отметить, что традиционные физико-химические методы исследования поверхности (измерение емкости двойного слоя, контактной разности потенциалов, фотоэмиссии и др.) дают мало информации о количестве и состоянии молекул, адсорбированных на поверхности металла в контакте с жидкостью. Все это делает спектроскопию ГКР удобным методом изучения адсорбционно-десорбционных процессов, протекающих непосредственно на границе раздела.

Нами исследовалось влияние лазерного воздействия на интенсивность линии ГКР пиридина для молекулярного колебания с частотой  $\nu = 1010 \text{ см}^{-1}$ . Пиридин ( $C_5H_5N$ ) адсорбировался на поверхности чистого (0.9999) поликристаллического серебра из водного раствора электролита, содержащего 0.1 моль/л  $KCl$  и 0.05 моль/л пиридина. Для наблюдения ГКР поверхность подвергалась анодному травлению при потенциале  $\varphi \sim 0.05 \text{ В}$  (относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения) и при плотности пропущенного заряда  $q \sim 200 \text{ мКл/см}^2$ . Область возбуждения ГКР подвергалась десорбирующему воздействию либо излучения квазинепрерывного азотного лазера с длиной волны  $\lambda_D = 337 \text{ нм}$ , длительностью импульса  $\tau_D \sim 7 \text{ нс}$ , частотой повторения  $\nu_n \sim 1 \text{ кГц}$ , либо излучения импульсного  $YAG:Na^{2+}$ -лазера  $\lambda_D = 1064 \text{ нм}$ ,  $\tau_D \sim 15 \text{ нс}$ ,  $\nu_n = 12.5 \text{ Гц}$ . В зависимости от характера десорбирующего излучения спектр ГКР возбуждался либо непрерывным  $He-Ne$ -лазером, либо излучением второй гармоники  $YAG:Na^{2+}$ -

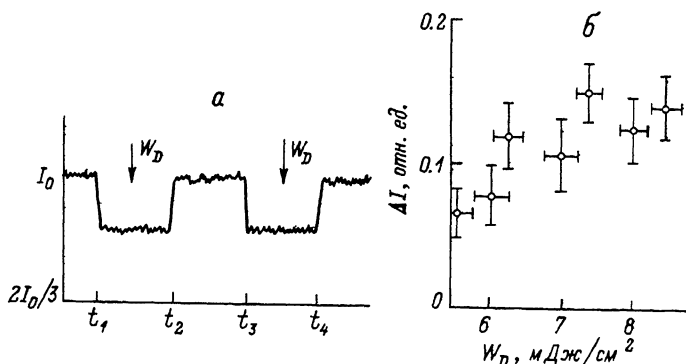


Рис. 1. Обратимая десорбция пиридина при воздействии ИК излучения. а) Зависимость от времени интенсивности ГКР при периодическом включении подсветки в интервале времени  $(t_1, t_2)$  и  $(t_3, t_4)$ . Характерная длительность  $(t_2 - t_1) \sim 30$  с. б) Зависимость относительного изменения интенсивности ГКР от плотности мощности ИК излучения.

лазера, синхронизованным во времени с импульсным десорбирующим воздействием  $\lambda_D = 1064$  нм.

Адсорбат на поверхности серебра при анодном травлении имеет сложный состав и содержит как физо- и хемосорбированные молекулы пиридина, так и металлоорганические комплексы, образованные адатомами серебра и пиридином, выполняющим роль лиганда [2]. Полную интенсивность ГКР можно представить в виде  $I \sim (\alpha_{\varphi}^2 N_{\varphi} + \alpha_x^2 N_x + \alpha_k^2 N_k) L_{\omega}^4 W_{\omega}$ , где  $\alpha_i, N_i$  — КР-поляризуемости и поверхностные концентрации физосорбированных, хемосорбированных и комплексированных молекул соответственно,  $L_{\omega}$  — фактор локального поля, резонансно усиливающий на шероховатой поверхности излучение накачки с мощностью  $W_{\omega}$ . Электромагнитный механизм обеспечивает одинаковое усиление  $L_{\omega}^4 \sim (1-5) \cdot 10^4$  для всех типов поверхностных молекул пиридина. Для металлоорганических комплексов полное усиление несколько больше ( $\sim 10^6$ ), поскольку  $\alpha_k^2 \sim 20\alpha_{\varphi}^2$ , что связано с появлением полосы переноса заряда при комплексообразовании [3].

На рис. 1, а приведена зависимость от времени интенсивности ГКР при десорбирующем воздействии инфракрасного излучения  $\lambda_D = 1064$  нм. Для импульсной плотности энергии подсветки  $W_D \leq 10$  мДж/см<sup>2</sup> изменения  $I(t)$ , протекающие за времена, меньшие постоянной времени системы регистрации излучения ГКР  $\tau_{\text{рег}} \sim 1$  с, носят обратимый характер. Относительная величина быстрых обратимых изменений  $\Delta I = (I_0 - I(W_D)) / I_0 \sim (0.1 - 0.15)$ , где  $I(W_D), I_0$  — интенсивность ГКР при воздействии и без воздействия подсветки соответственно. Зависимость  $\Delta I(W_D)$  близка к линейной (рис. 1, б).

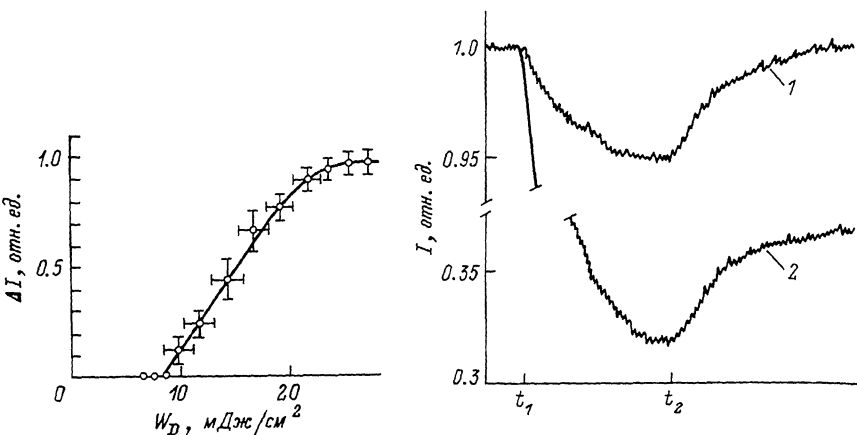


Рис. 2. Необратимая десорбция пиридина при воздействии ИК излучения. Зависимость относительного изменения интенсивности ГКР от плотности мощности ИК подсветки.

Рис. 3. Десорбция пиридина при воздействии УФ излучения. Зависимость интенсивности ГКР от времени при включении и выключении подсветки. Обратимая десорбция - 1, частично необратимая десорбция - 2.

При увеличении  $W_D$  изменения  $I(W_D)$  становятся необратимыми. Зависимость  $\Delta I(W_D)$  для необратимых изменений, приведенная на рис. 2, достигает насыщения при  $W_D \sim (20-25)$  мДж/см<sup>2</sup>. При этом изменение сигнала ГКР  $\Delta I \sim (0.9-0.95)$ .

Поскольку адсорбированные молекулы пиридина не поглощают ИК излучения, наблюдаемые изменения сигнала ГКР связаны с термодесорбцией адсорбата вследствие нагрева серебра излучением  $YAG: Nd^{3+}$ -лазера. При необратимом уменьшении интенсивности ГКР происходит разрушение металлоорганических комплексов и десорбция лигандных молекул пиридина. Освободившиеся поверхностные адатомы серебра встраиваются в кристаллическую решетку металла и не могут вновь участвовать в процессе комплексообразования, что и приводит к необратимости десорбции. Быстрые обратимые изменения  $I(t)$  связаны с термодесорбцией физосорбированных молекул. Отношение вкладов в интенсивность ГКР физосорбированных молекул пиридина и металлоорганических комплексов можно использовать для оценки соответствующих поверхностных концентраций. Полагая  $I_{\phi}/I_K \sim 0.1$  и учитывая, что  $\alpha_K^2 \sim 20\alpha_{\phi}^2$ , для поверхностной концентрации имеем:  $2N_K \sim N_{\phi}$ . Остаточная интенсивность ГКР  $I(W_D) \sim 0.05 I_0$ , сохраняющаяся при  $W_D \sim 25$  мДж/см<sup>2</sup> (рис. 2), соответствует, по-видимому, хемосорбированному пиридину, для десорбции которого достигаемый нагрев поверхности металла недостаточен.

Несколько иначе протекает процесс десорбции при воздействии УФ излучения. На рис. 3 приведена зависимость от времени  $I(t)$  для двух значений  $w_D$  излучения с  $\lambda_D = 337$  нм. При  $w_D \sim 0.1$  мДж/см<sup>2</sup> изменение сигнала ГКР  $\Delta I \sim 0.05$  имеет обратимый характер (кривая 1). Увеличение плотности энергии до  $w_D \sim 0.5$  мДж/см<sup>2</sup> вызывает существенно необратимые изменения (кривая 2). Вид  $I(t)$  для УФ воздействия существенно отличается от аналогичной зависимости при десорбции ИК излучением (рис. 1, а). Времена спада и восстановления сигнала ГКР составляют  $\tau \sim 10$  мин. Такие большие времена установления процессов, приводящих к изменению поверхностной концентрации адсорбата, не могут быть связаны с тепловым воздействием УФ излучения на поверхности металла. Однако резонансное поглощение УФ квантов может вызывать разрыв химической связи хемосорбированных молекул пиридина с серебром. Поскольку хемосорбированные молекулы находятся в плотной части двойного электрического слоя на границе раздела металл/жидкость, где диффузионные процессы сильно заторможены адсорбированными молекулами воды и ионами электролита, процесс обратной адсорбции, связанный с перестройкой слоя Гельмгольца, протекает медленно. Это и приводит к большим временам восстановления сигнала ГКР. Быстрая обратимая десорбция физосорбированных молекул замаскирована в данном случае квазинепрерывным характером воздействия с малой скважностью (отношение длительности импульса азотного лазера к периоду следования импульсов  $Q \sim 10^{-5}$ ) при постоянноточной системе регистрации интенсивности ГКР. Повышение плотности энергии десорбирующего УФ излучения приводит к разрушению металлоорганических комплексов и необратимой десорбции пиридина, как и в случае ИК воздействия.

Таким образом, впервые экспериментально показано, что спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния света является весьма перспективным методом для исследования кинетики адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности металлов в контакте с жидкостью.

## Л и т е р а т у р а

- [1] Гигантское комбинационное рассеяние. / Перевод с англ. под ред. В.М. Аграновича, М.: Мир, 1984.
- [2] Маринюк В.В., Лазоренко-Маневич Р.М., Колотыркин Я.М. - Доклады АН СССР, 1980, т. 253, с. 155.
- [3] Акципетров О.А., Бартнев В.Я., Мишина Е.Д., Петухов А.В. - Квантовая электроника, 1983, т. 10, № 6, с. 1113.

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию  
14 сентября 1987 г.